Zur Kenntnis der Abkömmlinge des Benzenylamidoxims.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM SONNABEND, DEN 17. JANUAR 1891

VON

GEORG GOLDBERG.

OPPONENTEN:

Dr. phil. C. HARRIES.
Dr. phil. E. ROSENTHAL.
Cand. phil. B. SCHWARZ.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Seiner teuren Mutter

in Liebe gewidmet

vom Verfasser.

Disposition des theoretischen Teils.

A. Baeyers und Wunderlichs Hypothese im Hinblick auf Ringbildung.

B. Die Ringbildung erfolgt als ein Ausgleich eines labilen Gleichgewichtszustandes der Atome.

I. Derselbe ist durch die dreiwertige Bindung der Atome im Molekül von vornherein gegeben.

II. Derselbe wird erzeugt. In diesem Sinne erfolgt die Ringbildung

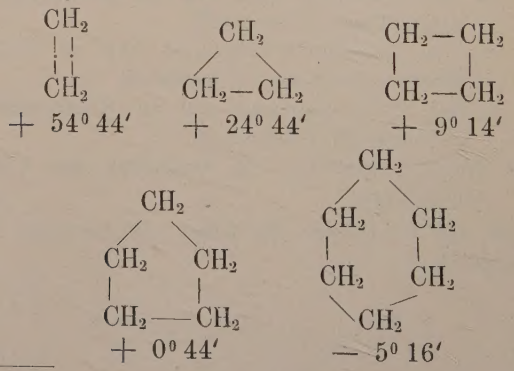
1. indem Atomgruppen, wie H_2, HBr etc. den Molekülen entzogen werden,
2. durch Abspaltung von Wasser:
   a. aus Carboxyl- und Carboxylgruppe — Säureanhydride,
   b. aus Hydroxyl und Hydroxyl der Alkohole — Alkoholanhydride,
   c. aus Carboxyl- und Alkoholhydroxylgruppe — Esteranhydride,
   d. aus Amin- und Carboxylgruppe,
   e. aus Amin- und Hydroxylgruppe der Alkohole und Phenole,
   f. aus Amin- und Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone,
   g. aus Carboxylgruppe und an Kohlenstoff direkt gebundenem Wasserstoff,
   h. aus Phenolhydroxylgruppe und an Kohlenstoff direkt gebundenem Wasserstoff,
   i. aus Carbonylgruppe und an Kohlenstoff direkt gebundenem Wasserstoff.
3. durch Abspaltung von Ammoniak aus Amin- und Amingruppe.

C. Vergleich und Übergänge der Ringe untereinander — ihre Beständigkeit. —

Theoretischer Teil.

Nachdem im Jahre 1865 Kékulé seine Benzoltheorie bekannt gegeben, und damit zum ersten Male chemische Eigenschaften durch eine ringförmige Verkettung der Atome erklärt hatte, ist eine grosse Reihe von Körpern aufgefunden worden, deren Verhalten eine ringförmige Konstitution mit Wahrscheinlichkeit vermuten lässt. Gewisse Gesetzmässigkeiten bei den Ringbildungen festzustellen, ist jedoch erst in neuerer Zeit versucht worden, und sollen hierbei die Hypothesen von Adolf v. Baeyer und Ämilius Wunderlich kurz angeführt werden. Baeyer[1]) legt das Kugelmodell von Kékulé bei seinen Betrachtungen zu Grunde und argumentiert folgendermassen:

Die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche mit einander einen Winkel von 108° 28′ bilden. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat. Ist eine Ringbildung eingetreten, so ist die Beständigkeit des Ringes desto geringer, je grösser die Spannung ist, welche durch die Ablenkung der Valenzrichtungen von ihrer normalen Lage hervorgerufen wird.



[1]) Ber. 18, 2278 ff.

Die Zahlen bezeichnen hierbei die Grade der Ablenkung, welche jede Axe erfährt, oder die Hälfte der Ablenkung, welche je 2 Axen aus ihrer Ruhelage erfahren, z. B. beträgt der Winkel, welchen je 2 Axen im Tetramethylenring bilden, 90°. Die Differenz zwischen dem Winkel der Ruhelage (108° 28′) und dem neugebildeten Winkel (90°) beträgt 18° 28′. Um diesen Winkel sind 2 Axen abgelenkt; eine also um die Hälfte, 9° 14′. Beim Hexamethylenring müssen die Axen einen Winkel von 120° bilden. Die Ablenkung beträgt also 109° 28′ — 120° = — 10° 32′, also für eine Axe — 5° 16′, d. h. die Axen müssen auseinander gebogen werden. Damit in Einklang bringt Baeyer das chemische Verhalten: Das Dimethylen ist der lockerste Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff, aber nicht durch Brom aufgelöst, das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen. Durch dieses Gesetz der Spannung bei der Ablenkung wird auch der Grad der Festigkeit doppelter und dreifacher Bindung bedingt. Bei der doppelten Bindung beträgt die Ablenkung 54° 44′, bei der dreifachen 70° 32′, die Ergänzung von 109° 28′ zu 180°. Dementsprechend muss die doppelte Bindung beständiger als die dreifache sein.

Viele Einwände, welche gegen Baeyers Hypothese erhoben worden sind, deren eingehende Darlegung an dieser Stelle zu weit führen würde, kommen der Hypothese Wunderlichs[1]) gegenüber in Wegfall, und soll dieselbe an der Hand der Darlegung von Auwers[2]) kurz entwickelt werden:

Wunderlich, und das ist das Wesentliche, misst dem Atom eine gewisse räumliche Ausdehnung bei. Das Atom besitzt gewisse ausgezeichnete Stellen, Bindestellen, welche die Vereinigung der Atome vermitteln. „An einem n-wertigen Atome A befinden sich n bestimmte Stellen, Bindestellen, von der Eigenschaft, dass A gesättigt erscheint, wenn jeder

[1]) Wunderlich, Configuration organischer Moleküle, Würzburg 1886.
[2]) Auwers, Die Entwickelung der Stereochemie, Heidelberg 1890.

dieser n Stellen eine ebenso charakteristische Stelle eines anderen Atomes (desselben oder eines anderen Elementes) auf eine Entfernung nahe kommt, welche klein ist im Verhältnis zur Grösse der Atome.“ Die Bindestellen ungesättigter Atome können diese kleinste Entfernung aus irgend einem Grunde nicht erreichen.

Die Lage der in ihrer Form unbekannten Bindestellen ist gegeben durch die Bindeschwerpunkte, welche bei dem Atom des Kohlenstoffs bestimmt sind. Denn aus dem Studium der Substitutionsderivate des Methans ergiebt sich, dass die 4 Bindeschwerpunkte des Kohlenstoffatoms sich in gleicher Entfernung vom Schwerpunkt des Atoms befinden und gleichen Abstand von einander besitzen. Die Verbindungslinien der Bindeschwerpunkte mit dem Schwerpunkte des Kohlenstoffatoms nennt Wunderlich Axen; Ebenen, welche durch den Bindeschwerpunkt senkrecht zu diesen Axen gelegt werden, heissen „Bindeebenen“. Aus der Lage der Bindeschwerpunkte folgt, dass die 4 Bindeebenen eines Kohlenstoffatoms sich in den Kanten eines regulären Tetraeders, des „Bindetedraeders“, schneiden. Bei einfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome haben die Bindetetraeder derselben eine Tetraederfläche und den in ihr liegenden Bindeschwerpunkt gemeinsam. Eine Rotation um die Gerade, welche die Schwerpunkte der beiden Atome verbindet, erscheint möglich. Wenn zwei Kohlenstoffatome eine doppelte Bindung eingehen, so müssen zwei Bindestellen des einen Atoms in möglichste Nähe zu zwei des anderen treten. Dies geschieht, wenn beide Paare von Bindeebenen, um die es sich handelt, gleiche Winkel miteinander bilden. Nimmt man nun an, dass die Kohlenstoffatome die Gestalt der Bindetetraeder haben, d. h. dieselben ganz mit Masse ausfüllen, so werden die beiden Bindetetraeder in diesem Falle eine Kante gemeinsam haben. Falls die Atome jedoch Kugelgestalt haben, so können die umbeschriebenen Bindetetraeder sich gegenseitig soweit durchdringen, bis sich die Massen der Atome berühren. In beiden Fällen können die Bindungsschwerpunkte einander nur genähert sein, wodurch

sich die geringere Festigkeit der doppelten Bindung, im Vergleich mit der einfachen, erklärt. Bei dreifacher Bindung endlich streben je drei Bindestellen zweier Kohlenstoffatome in möglichste Nähe zu einander zu gelangen. Dies ist erreicht, wenn die beiden Bindetetraeder eine Ecke gemeinsam haben beziehungsweise sich mit einer Spitze durchdringen. Hierbei sind die Bindeschwerpunkte noch weiter von einander getrennt, wodurch die lockere Art der dreiwertigen Bindung erklärt wird. — Nun zeigt Wunderlich, dass die Neigung der Bindeebenen gegen einander den geringsten Betrag hat im Pentamethylenring, sie wird um so stärker, je weniger Kohlenstoffatome den Ring bilden; ebenso nimmt dieselbe zu, wenn der Ring mehr als fünf Kohlenstoffatome enthält. Je grösser jedoch die Neigung der Bindeebenen gegen einander ist, desto grösser ist auch die Entfernung der Bindeschwerpunkte von einander, und um so geringer die Festigkeit der Bindungen und des ganzen Systems.

Die Trennung der Bindeschwerpunkte und die damit verbundene Lockerung der Bindung entspricht der Spannung, welche v. Baeyer in den Ringen annimmt.

Wo unter den dafür günstigen Bedingungen die Ringbildung erfolgt, ist dieselbe als ein Übergang eines labilen Gleichgewichtszustandes der Atome in einen stabilen zu betrachten. Besonders leicht erfolgt daher die Ringbildung bei Molekülen, deren Atome schon von vornherein gemäss der Konstitution des Körpers in solch einem labilen Gleichgewichtszustande sich befinden. So treten Moleküle zu Ringen zusammen, indem die lockere dreiwertige Bindung ihrer Atome in die zweiwertige, resp. einwertige übergeht.

Im Folgenden soll nun versucht werden, die hauptsächlichsten Bildungsweisen der Ringkomplexe an einer beschränkten Zahl bekannterer Beispiele darzuthun.

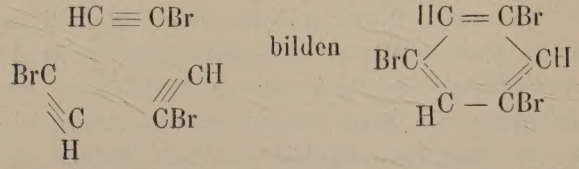
I. Ringbildung durch den Übergang der dreifachen Bindung in die doppelte und einfache.

Als Beispiele für das Zusammentreten von Molekülen zu Ringen in dem Sinne, dass die dreiwertige Bindung in

die zweiwertige, resp. einwertige Bindung übergeht, führe ich an:

Das Acetylen, welches bei Rotglut Benzol bildet, in welchem die Kohlenstoffatome abwechselnd zwei- und einwertig gebunden sind, und das flüssige Bromacetylen, welches schon am Lichte in das feste, symmetrische Tribrombenzol übergeht.[1])

$$3\ C_2\ HBr = C_6\ H_3\ Br_3$$



Auf dieselbe Weise entsteht aus Dijodacetylen $C_2\ J_2$ Hexajodbenzol,[2]) aus Propiolsäure Trimesinsäure.[3])

$$3\ HC \equiv C.COOH = C_6\ H_3\ (COOH)_3\ (1, 3, 5).$$

Jodacetylen geht beim Aufbewahren in symmetrisches Trijodbenzol $C_6\ H_3\ J_3$ über, Crotonylen beim Schütteln mit Schwefelsäure in Hexamethylbenzol.[4])

$$3\ CH_3\ C \equiv C.CH_3 = C_6\ (CH_3)_6.$$

Allylen, in Schwefelsäure gelöst, liefert beim Destillieren symmetrisches Trimethylbenzol (Mesitylen).

$$3\ CH \equiv C.CH_3 = C_6\ H_3\ (CH_3)_3.$$

Der Übergang der dreiwertigen Bindung in die zwei- und einwertige unter Ringbildung zeigt sich auch bei der Entstehung des Dicyans $-C{=}N-$ und Tricyans $-C{=}N-C-$

$$\begin{array}{cc} | & | \\ N{=}C & \end{array} \qquad \begin{array}{cc} | & \| \\ N{=}C & -N \end{array}$$

aus Cyan $C \equiv N$. So bildet Cyansäure HCNO Cyanursäure $C_3\ N_3\ O_3\ H_3$; Cyanamid, auf 150° erhitzt, Cyanurtriamid, Melamin. Einige Nitrile, die ja auch Cyanide sind, folgen diesem Vorgange. So entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Benzonitril $C_6\ H_5\ C \equiv N$ Kyaphenin $(C_6\ H_3\ CN)_3$,[5])

---

[1]) Ber. 18, Ref. 374.
[2]) Ber. 18, 2276.
[3]) Ber. 19, 2185.
[4]) Ber. 14, 2073.
[5]) Cloëz, Jahresbericht 1868, 715.

von Natrium auf Acetonitril Kyanmethin $C_6H_9N_3$,[1]) auf Propionitril Kyanaethin. Das Trichloracetonitril polymerisiert sich im Sonnenlicht zu $C_3N_3(CCl_3)_3$.

II.

Ist bei den eben angeführten Fällen der labile Gleichgewichtszustand der Atome schon in der Konstitution des Moleküles gegeben, so wird derselbe bei den folgenden vorübergehend erzeugt durch Austritt gewisser Atomgruppen von dem Typus H_2, HBr, H_2O, NH_3 aus den grösseren Atomkomplexen, und geht dann in einen relativ stabilen Gleichgewichtszustand durch Ringbildung über:

1. Ringbildung durch Austritt der Gruppen von dem Typus H_2, HBr.

Bei der Abspaltung von Atomgruppen wie H_2, HBr ist in erster Linie der Einfluss der Temperatur hervorzuheben: Naphtalin $C_{10}H_8$ entsteht beim Leiten von Phenylbutylen $C_6H_5CH_2.CH_2.CH:CH_2$ oder seines Dibromides in Dampfform über glühenden Ätzkalk:[2])

$$C_6H_5.CH_2.CH_2CHBr.CH_2Br = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\ \quad\ |\\ CH:CH\end{cases} + 2HBr + H_2.$$

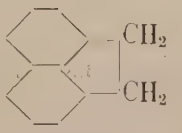
Antracen wird durch starkes Erhitzen von Benzyltoluol erhalten.[3])

Phenanthren, neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen, entsteht, wenn man die Dämpfe verschiedener Benzolverbindungen durch eine glühende Röhre leitet, so Toluol, Stilben, Diphenyl mit Aethylen, oder Dibenzyl und Orthoditolyl.[4])

$$\begin{array}{lll} C_6H_5CH_2 & C_6H_4.CH_3 & C_6H_4.CH \\ \quad | \quad \text{und} & \quad | \quad \text{geben} & \quad | \quad \| \quad + 2H_2 \\ C_6H_5CH_2 & C_6H_4.CH_3 & C_6H_4.CH \\ \text{Dibenzyl} & \text{o-Ditolyl} & \text{Phenanthren.} \end{array}$$

[1]) Ber. 18, Ref. 436.
[2]) Ann. 171, 233.
[3]) Ann. 169, 216.
[4]) Berthelot Ann. 142, 254.

Auf dieselbe Weise entsteht Acenaphten $C_{12}H_{10}$ aus α-Aethylnaphtalin oder aus einem Gemisch von Benzol mit Aethylen:[1])

$$C_{10}H_7.CH_2.CH_3 = \text{  } + H_2.$$

Auf ähnliche Vorgänge ist das Vorhandensein komplexer Ringgebilde im Steinkohlentheer zurückzuführen, wie von Fluoranthen $C_{15}H_{10}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$ und Picen $C_{22}H_{14}$. Ein Gemisch von Acetylen und Ammoniak, durch glühende Röhren geleitet, liefert Pyrrol $\begin{matrix} OH=CH \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH=CH \quad\quad NH \end{matrix}$, Schwefelaethyl nach demselben Verfahren Thiophen $\begin{matrix} CH=CH \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH=CH \quad\quad S \end{matrix}$.

Letzteres entsteht auch, wenn man Aethylen oder Leuchtgas über erhitzten Pyrit FeS_2 leitet. Die Pyridinbasen entstehen bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen. Allylanilin bildet, über erhitztes Bleioxyd destilliert, Chinolin:

$$C_6H_5NH.CH_2.CH:CH_2 = C_5H_4 \begin{matrix} N \quad = CH \\ \diagdown \quad\quad | \\ CH = CH \end{matrix} + 2H_2.$$

Als ein auf analoge Weise entstehender Ring ist auch das Acridin zu betrachten, welches beim Leiten der Dämpfe von o-Tolylanilin $C_6H_5NH.C_6H_4CH_3$ durch ein glühendes Rohr gebildet wird. Bei derselben Behandlung entsteht aus mono- und dialkylierten Anilinen und Orthotoluidinen Indol,[2]) aus Diphenylamin Carbazol:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix} NH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \quad\quad \diagdown \\ C_6H_4 \quad\quad NH \end{matrix} + H_2.$$

[1]) Berthelot Ann. 166, 135.
[2]) Ber. 10, 1262.

Eine Ringbildung, welche der durch Anwendung hoher Temperatur erzielten analog ist, findet statt vermöge einer Reaktion, bei welcher Br_2 entzogen wird. So entsteht Diaethylenoxyd nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_4O)_2 \cdot Br_2 + Hg = HgBr_2 + \begin{matrix} CH_2-O-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-O-CH_2 \end{matrix}$$

In demselben Sinne erfolgt durch Entziehung von Sauerstoff Ringschliessung. Aromatische Nitroverbindungen werden durch alkalische Reduktionsmittel in Azoxyverbindungen übergeführt:[1])

$$R.NO_2 + RNO_2 + 6H = 3H_2O + \begin{matrix} R.N \\ | \quad\quad O. \\ N.N \end{matrix}$$

So entsteht Azoxybenzol:

$$4\,C_6H_5.NO_2 + 3\,CH_3ONa = 3H_2O + 3HCO_2Na + 2 \begin{matrix} C_6H_5.N \\ | \quad\quad O. \\ C_6H_5.N \end{matrix}$$

2. Die Ringbildung geht ferner vor sich durch Abspaltung von Wasser

a. aus Carboxyl- und Carboxylgruppe der Dicarbonsäuren.

Hierbei entstehen die Säureanhydride. So bildet Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid:

$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \quad\quad O + H_2O. \\ CH_2.CO \end{matrix}$$

Phtalsäure liefert Phtalsäureanhydrid:

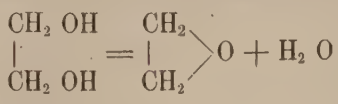
$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ \diagdown\diagup \\ COOH \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup\diagdown \\ CO \end{matrix} O + H_2O.$$

---

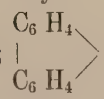
[1]) Lellmann, Prinzipien der organischen Synthese, Berlin 1887.

b. Abspaltung von Wasser aus Hydroxyl und Hydroxyl der Alkohole.

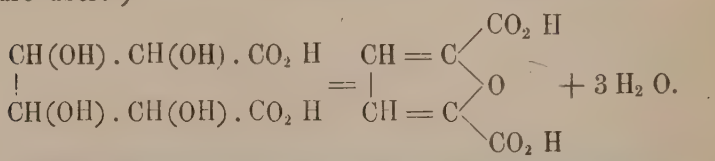
Als Alkoholanhydride sind anzusprechen: Aethylenoxyd



Glycol

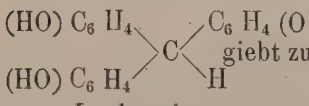
Diphenylenoxyd;  entsteht durch Destillation von Phenol über Bleioxyd, bei welchem Prozesse gleichzeitig durch eine Oxydation die Benzolkerne aneinander geschlossen werden.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure geht Schleimsäure in Furfurandicarbonsäure über:[1])

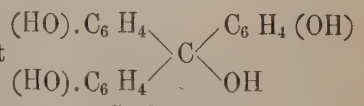


Hier ist ebenfalls die Ringbildung infolge Austritt von Wasser aus Akoholhydroxylen erfolgt.

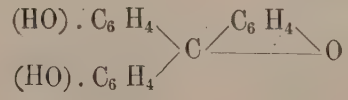
Die Leukoverbindungen der Aurine und Rosolsäuren gehen durch Oxydation in die unbeständigen Carbinole über, welche sogleich die gefärbten Anhydride bilden, indem eine Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkoholhydroxyl und einem Phenolhydroxyl stattfindet:[2])



Leukaurin



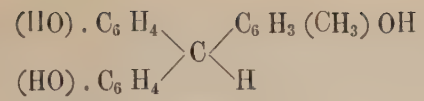
Carbinol,

letzteres bildet 

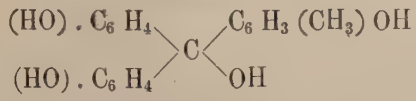
Aurin,

---

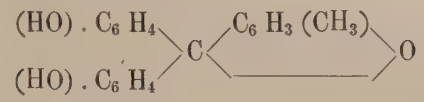
[1]) Ber. 18, 456.
[2]) Journal für prakt. Chemie 100, 49.

ebenso bildet 

Leukorosolsäure,

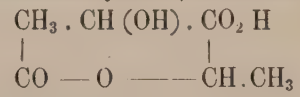
zunächst 

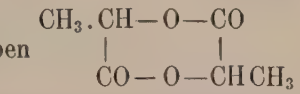
Carbinol,

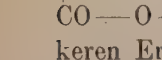
sodann 

Rosolsäure.

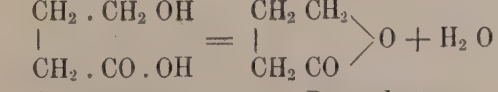
c. Abspaltung von Wasser aus Carboxyl und Alkoholhydroxylgruppe.

Sind bei dieser Art der Ringbildung 2 Moleküle beteiligt, so entstehen die sogenannten Esteranhydride, z. B. das erste Esteranhydrid der Milchsäure: 

und das zweite Esteranhydrid derselben 

Lactid; ferner das zweite Esteranhydrid der Glycolsäure  Glycolid; letzteres wird erhalten beim stärkeren Erhitzen von Glycolsäure.[1])

Erfolgt der Wasseraustritt innerhalb ein und desselben Moleküles der Oxysäuren, so entstehen innere Esteranhydride, welche als Lactone bezeichnet werden:[2])

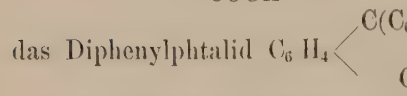


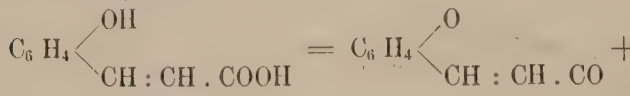
γ-Oxybuttersäure γ-Butyrolacton

---

[1]) Ber. 14, 577.
[2]) Fittig, Ann. 208, 111.

Von Lactonen erwähne ich noch das zuerst entdeckte Glied der Lactone, das Phtalid:

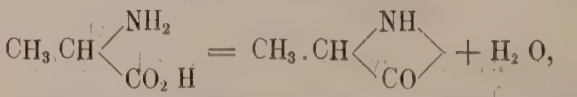
das Diphenylphtalid  und das δ-Lacton der Cumarinsäure, Cumarin, das sich in der Natur mehrfach gebildet vorfindet:



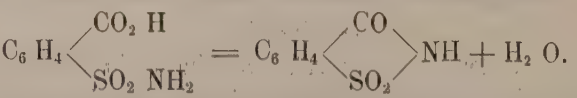
d. Abspaltung von Wasser aus Amin- und Carboxylgruppe.

Eine Reihe von Ringschliessungen erfolgt durch eine Anhydridbildung zwischen Amin- und Carboxylgruppe, wobei der Sauerstoff entweder dem Hydroxyl oder der CO-Gruppe des Carboxyls entnommen wird; im ersteren Falle entstehen die sogenannten Lactame (innere Amide), im letzteren die Lactime (innere Imide).

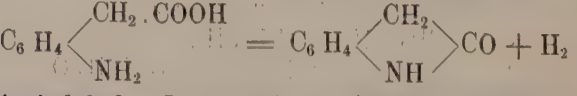
Aus Alanin entsteht Lactimid:



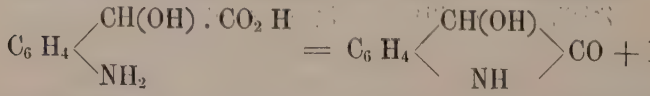
aus o-Sulfaminbenzoësäure Benzoësäuresulfinid,[1]) das als Süssstoff unter dem Namen Saccharin bekannt ist:



Das Oxindol ist das Lactam der o-Amidophenylessigsäure:

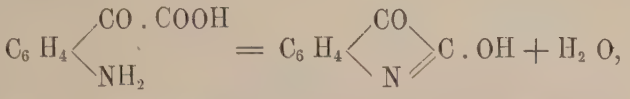


das Dioxindol das Lactam der o-Amidomandelsäure:

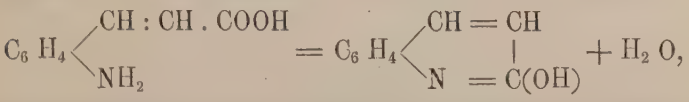


[1]) Ber. 19, Ref. 374, 836.

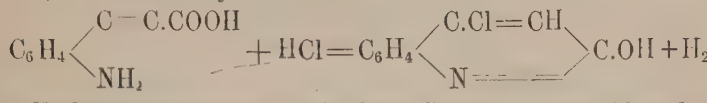
während das Isatin das Lactim der o-Amidobenzoylameisensäure darstellt:



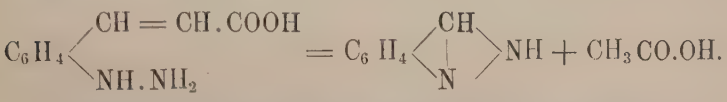
so bildet o-Amidozimmtsäure α-Oxychinolin, Carbostyril:



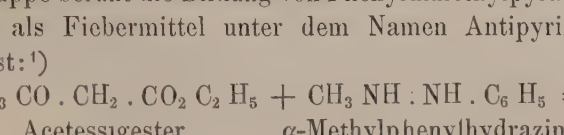
o-Amidophenylpropiolsäure geht durch Kochen mit Salzsäure in γ-Chlorcarbostyril über:



o-Hydrazinzimmtsäure giebt beim Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure Indazol:



Ebenfalls auf einem Wasseraustritt aus Amin- und Carboxylgruppe beruht die Bildung von Phenyldimethylpyrazolon, welches als Fiebermittel unter dem Namen Antipyrin bekannt ist:[1])

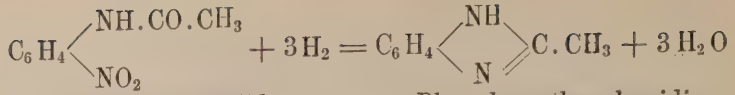


Acetessigester — α-Methylphenylhydrazin

Den Lactimen, bei denen der Sauerstoff des gebildeten Wassers der Carbonylgruppe entstammt, gehören auch Hübners Anhydrobasen[2]) an. Dieselben entstehen aus den Säureaniliden der Orthonitraniline durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, indem die NO_2-Gruppe zu Amido- reduziert und zugleich Wasser abgespalten wird:

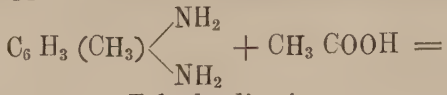
---

[1]) Ann. 238, 160 und 203; Ber. 20, Ref. 609.
[2]) Ann. 209, 339.

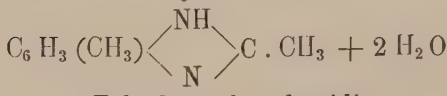


o-Nitroacetanilid o-Phenylenaethenylamidin.

Deutlicher tritt die Anhydridbildung zwischen Amin- und Carboxylgruppe noch aus folgender Bildungsweise hervor:[1])

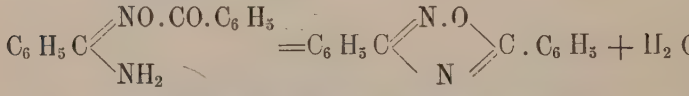


o-Toluylendiamin



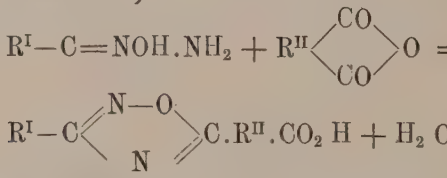
Toluylenaethenylamidin.

Auf demselben Prinzip beruht die Bildungsweise der Azoxime von Tiemann.[2]) Erhitzt man Benzoylbenzenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt, so tritt Wasserabspaltung in folgendem Sinne ein:

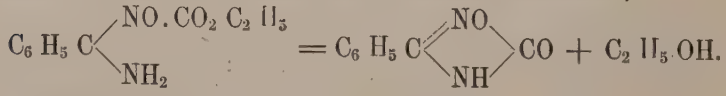


Dieses gilt für die Bildungsweise aller Azoxime, wo der Säurerest = R zu setzen ist.

Noch deutlicher wird die Reaktion bei der Bildung der Azoximcarbonsäuren:[3])

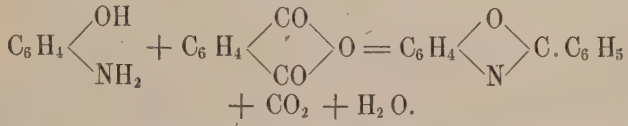


Hierher gehört auch das Benzenylimidoximcarbonyl, welches beim Erwärmen von Benzenylamidoximkohlensäurecester für sich, mit Wasser und Alkalien entsteht:[4])

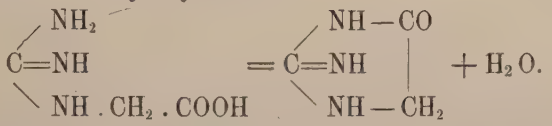


[1]) Ber. 19, 1757.
[2]) Ber. 17, 1695.
[3]) Ber. 18, 2456.
[4]) Ber. 19, 1475.

Eine Anhydridbildung gleichzeitig zwischen Alkoholhydroxyl=Amin- und Carboxylgruppe tritt ein bei den Verbindungen, welche Ladenburg[1]) durch Einwirkung von Anhydriden oder Chloriden von einbasischen Säuren auf Orthoamidophenol erhalten hat, und von welchen Benzenylamidophenol als Beispiel dienen kann:

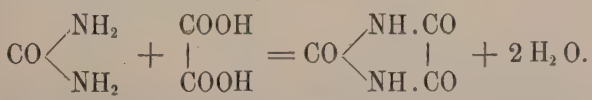


Auf einem Wasseraustritt aus Amin- und Carboxylgruppe beruht auch die Bildung vieler Harnstoffderivate: Glycocyamin bildet so Glycocyamidin:

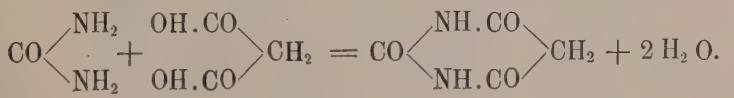


Kreatin bildet Kreatinin, welches sich fast stets im Harn findet:

Oxalylharnstoff, Parabansäure entsteht synthetisch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure:[2])

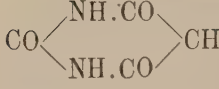


Malonylharnstoff, Barbitursäure entsteht durch Erhitzen von Malonsäure mit Harnstoff bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 100°.[3])



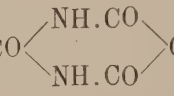
[1]) Ber. 9, 1526.
[2]) Ponomarew, Bulletin 18, 97.
[3]) Grimaux, Bulletin 31, 146.

Genannt seien noch Tartronylharnstoff, Dialursäure



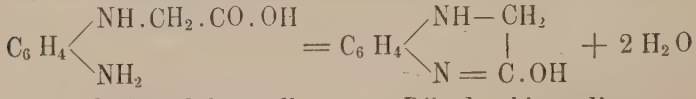
CH(OH), das Ureid der Tartronsäure und

Mesoxalylharnstoff, Alloxan



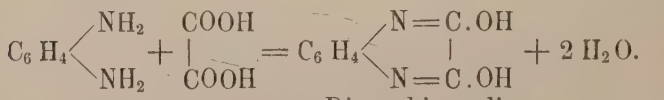
das Ureid der Mesoxalsäure.

Ganz analog der Bildung dieser Harnstoffderivate, ebenfalls auf einer Wasserabspaltung zwischen Amin- und Carboxylgruppe beruhend, ist die Entstehungsweise des Chinoxalins:[1])



o-Amidophenylglycocoll — Dihydrochinoxalin

und

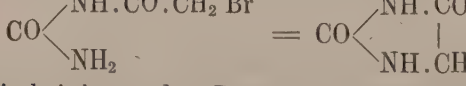


Dioxychinoxalin

e. Abspaltung von Wasser aus Amin- und Hydroxylgruppe der Alkohole und Phenole.

Eine andere Bildungsweise des Chinoxalins beruht auf einer Wasserabspaltung aus Amin- und Hydroxylgruppe eines Alkohols resp. Phenols, und dies ist eine weitere Art der Ringschliessung. Erhitzt man Brenzcatechin mit Aethylendiamin auf 200°, so entsteht Dihydrochinoxalin oder Aethylenphenylendiamin, das durch Oxydation mit Ferricyankalium Chinoxalin giebt.[2])

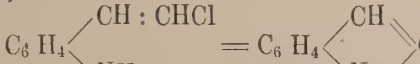
Glycolylharnstoff, Hydantoin entsteht aus Bromacetylharnstoff beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak:



Hierbei kann das Brom als Substitution des Alkoholhydroxyls des Glycolsäurerestes aufgefasst werden.

[1]) Plöchl, Ber. 19; 6, 895.
[2]) Merz, Ber. 20, 1193.

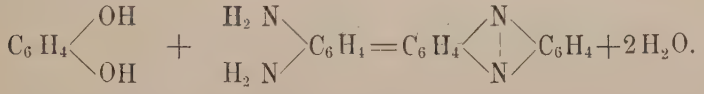
Dem ganz analog verhält sich eine Bildungsweise des Indols:[1])



Hiernach kann das Indol als das Anhydrid des o-Amidophenyl-vinylalkohols $C_6H_4(NH_2)CH:CH(OH)$ aufgefasst werden.

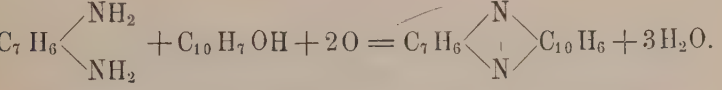
Die Reaktion geht vor sich, indem man mit Natriumalkoholat auf o-Amidochlorstyrol einwirkt.

Die Phenazine entstehen beim Erhitzen von Orthophenylendiaminen mit Orthodioxybenzolen, wie Pyrocatechin, auf 200°:[2])

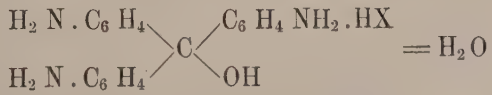


(1,2) Dioxybenzol o-Phenylendiamin

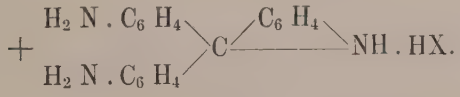
Durch Einwirkung von Orthophenylendiamin auf β-Naphtol bei Gegenwart eines Oxydationsmittels entsteht Tolunaphtazin:[3])



Ebenfalls auf einer Wasserabspaltung zwischen Amin- und dem Hydroxyle eines Alkohols beruht die Bildung jener sauerstofffreien Salze, welche Rosanilinfarbstoffe darstellen:[4])



Salz des Triamidotriphenylcarbinol

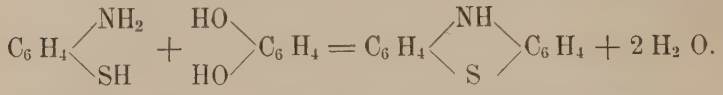


---

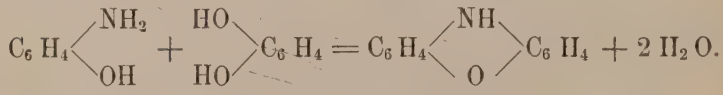
[1]) Lipp, Ber. 17, 1072.
[2]) Merz und Ris, Ber. 19, 726 und 2206.
[3]) Witt, Ber. 19, 914 und 20, 575.
[4]) A. W. Hofmann, Jahresberichte 1862, 347.

Eine Anhydridbildung gleichzeitig zwischen Alkoholhydroxyl mit Alkoholhydroxyl- und Amingruppe findet bei der Bildung des Thiodiphenylamins statt. Dasselbe ist die Muttersubstanz vieler Farbstoffe, im besonderen der Lauthschen Farbstoffe.[1])

Es entsteht beim Erhitzen von o-Amidothiophenol mit Pyrocatechin auf 220°:[2])



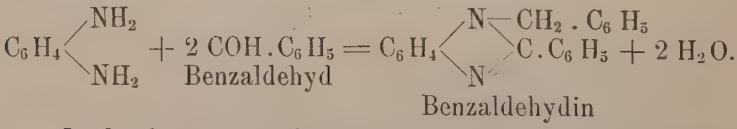
Die ihm entsprechende sauerstoffhaltige Verbindung ist das sogenannte Phenazoxin, das, analog der Bildung des Thiodiphenylamins, durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Pyrocatechin auf 260—80° erhalten worden ist:[3])



f. Abspaltung von Wasser aus Amin- und Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone.

Eine weitere Art der Ringschliessung erfolgt auf Grund der Wasserabspaltung aus Amin- und Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone.

Die Aldehydinbasen von Ladenburg entstehen durch Einwirkung der Orthodiamine auf Aldehyde:[4])

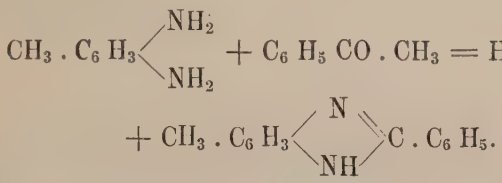


Ladenburg versteht unter Aldehydinen solche Körper, die aus 1 Molekül eines Orthodiamins und 2 Molekülen Aldehyden unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstehen.

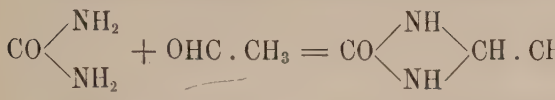
---

[1]) Bernthsen, Ann. 230, 73.
[2]) Ber. 20, 942.
[3]) Ber. 11, 590.
[4]) Ber. 11, 590.

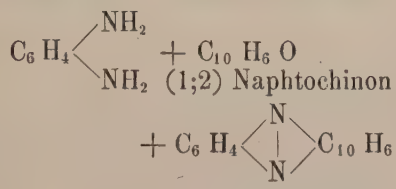
Ladenburg und Rügheimer[1]) erhielten durch Einwirkung von Acetophenon auf Orthotoluylendiamin Benzenylorthotoluylendiamin:



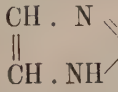
Aethylidenharnstoff entsteht in folgender Weise:

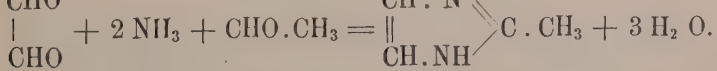


Die Phenazine entstehen durch Anhydridbildung zwischen Orthodiaminen und Orthodiketonen oder Orthochinonen:[2])



Naphtophenazin.

Als eine Abspaltung von Wasser aus Amin- und Carbonylgruppe kann auch jener Vorgang aufgefasst werden, bei welchem durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal Glyoxalin  entsteht.[3]) Die Glyoxalaethyline werden gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal mit einem Aldehyde:[4])



---

[1]) Ber. 12, 951.
[2]) Hinsberg, Ann. 237, 329.
[3]) Ber. 10, 1365; 15, 645.
[4]) Ber. 15, 2706 u. 17, 2402.

Lophin $\begin{matrix} C_6H_5 . C . N \\ \| \\ C_6H_5 . C . NH \end{matrix}\!\!>\!C . C_6H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung von

Benzyl $\begin{matrix} C_6H_5 CO \\ | \\ C_6H_5 CO \end{matrix}$ mit Benzaldehyd.[1])

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung der Orthodiamine mit Glyoxal CHO.CHO und anderen Dicarbonylverbindungen — CO . CO — entstehen basische Verbindungen vom Typus des Chinoxalins:[2])

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=CH\\N=CH\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

In demselben Sinne werden die Pyrrole gebildet:[3])

$$\begin{matrix}CH_2 . CO . CH_3\\|\\CH_2 . CO . HH_3\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CH=C\\|\\CH=C\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CH_3\\NH\\CH_3\end{matrix} + 2\,H_2O$$

Acetonylaceton — Dimethylpyrrol

und:

$$\begin{matrix}CH_2 . CO . CH_3\\|\\CH_2 . CO . CH_3\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}(OH)\\NH_2\end{matrix} = 2\,H_2O$$

Acetonylaceton — Amidophenol

$$\begin{matrix}CH=C\\|\\CH=C\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CH_3\\N . C_6H_4 (OH)\\CH_3\end{matrix}$$

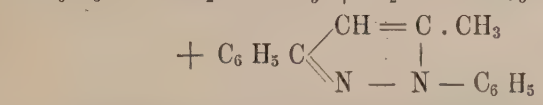
o-Dimethylpyrrylphenol

Die sauerstofffreien Pyrazolverbindungen entstehen aus den β-Diketonen — CO . CHR . CO — der Benzol- und Fettklasse beim Erhitzen mit primären Phenylhydrazinen. Es entstehen hierbei zunächst die Phenylhydrazide, welche durch

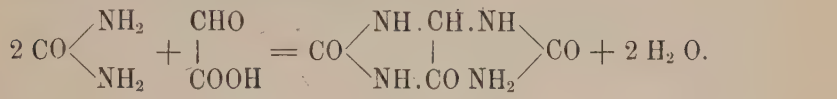
---

[1]) Ber. 15, 1493, 2412.
[2]) Hinsberg, Ber. 17, 319.
[3]) Ber. 19, 558.

weitere Abspaltung von Wasser leicht Ringschliessung erleiden. So entsteht aus Benzoylaceton mit Phenylhydrazin Diphenylmethylpyrazol:[1])



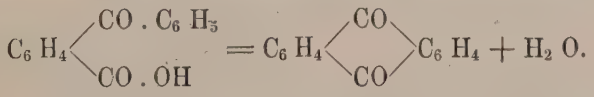
Das Allantoin, ein Diureid der Glyoxalsäure, entsteht durch Anhydridbildung gleichzeitig zwischen Carboxyl- und Aldehydgruppe mit Amingruppe:[2])



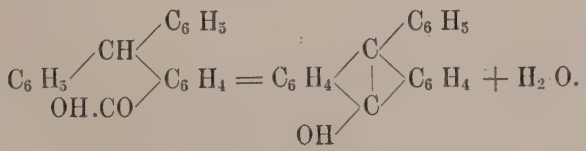
g. Abspaltung von Wasser aus Carboxylgruppe und aus Wasserstoff, welcher direkt an Kohlenstoff gebunden ist.

Eine weitere Klasse von Ringen wird gebildet durch Abspaltung von Wasser aus Carboxylgruppe und aus Wasserstoff, welcher direkt an Kohlenstoff gebunden ist:

o-Benzoylbenzoësäure bildet beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid unter Wasserabspaltung Anthrachinon:[3])



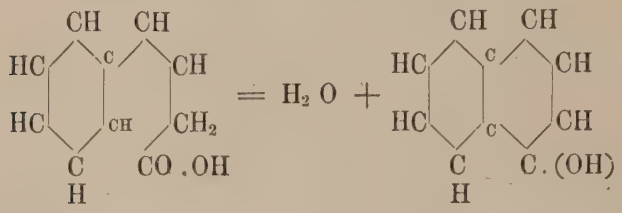
Triphenylmethancarbonsäure giebt beim Mengen mit Schwefelsäure Phenylanthranol:



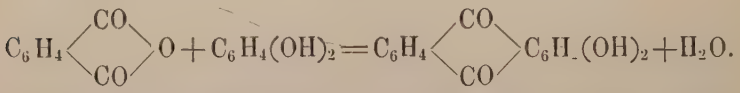
---

[1]) Ber. 18, 2135.
[2]) Grimaux, Annales de chimie et de physique 11, 389.
[3]) Ber. 7, 578.

Phenylisocrotonsäure liefert bei kurzem Sieden durch einfache Abspaltung von Wasser α-Naphtol:[1])

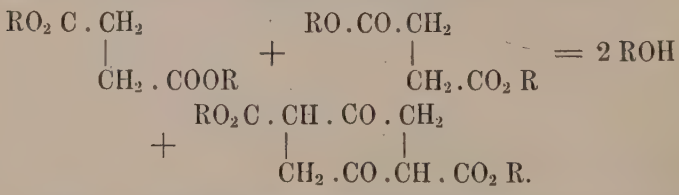


Das im Jahre 1868 von Graebe und Liebermann erhaltene Alizarin wurde später von Baeyer und Caro durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrocatechin und Schwefelsäure auf 140° erhalten:[2])



Hier ist also ebenfalls Carboxyl mit dem Wasserstoff des Benzolkernes unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten.

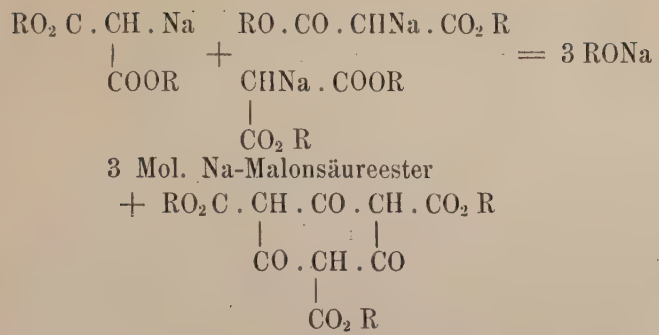
Ein analoger Vorgang findet statt bei der Einwirkung von Natrium auf verschiedene Säureester. Hierbei entsteht aus Bernsteinsäureaethylester der sogenannte Succinylbernsteinsäureester, der wegen seines Verhaltens von Herrmann Chinontetrahydrodicarbonsäureester genannt wurde:[3])



Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester entsteht Phloroglucintricarbonsäureester:[4])

---

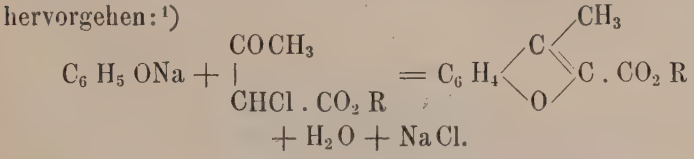
[1]) Fittig, Erdmann, Ber. 16, 43.
[2]) Ber. 7, 972.
[3]) Ber. 16, 1411.
[4]) Ber. 18, 3454.



3 Mol. Na-Malonsäureester
+ $RO_2C.CH.CO.CH.CO_2R$
$CO.CH.CO$
CO_2R
Phloroglucintricarbonsäureester.

h. Abspaltung von Wasser aus Alkoholhydroxyl- resp. Phenolgruppe und aus Wasserstoff, welcher direkt an Kohlenstoff gebunden ist.

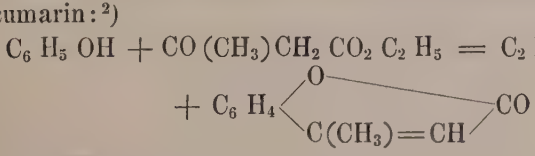
Für diese Art der Ringbildung führe ich nur die Entstehung der Cumaronverbindungen an. Diese werden gebildet durch Einwirkung von Chloracetessigsäureester auf die Natriumsalze der Phenole, woraus β-Methylcumarilsäureester hervorgehen:[1])



Diese Bildungsweise des β-Methylcumarilsäureesters ist gleichzeitig ein Beispiel für die

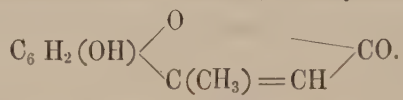
i. Abspaltung von Wasser aus Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone und aus Wasserstoff, welcher direkt an Kohlenstoff gebunden ist.

Ebenso entsteht auch bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Phenole und Acetessigester β-Methylcumarin:[2])

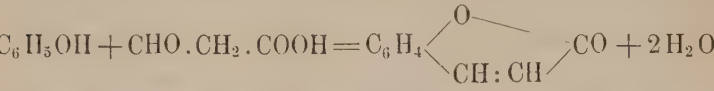


[1]) Hantsch, Ber. 19, 1291, 1298.
[2]) v. Pechmann, Ber. 16, 2126.

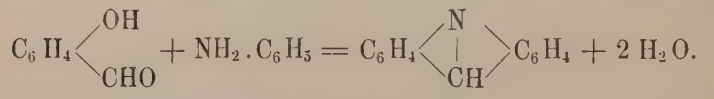
Mit Resorcin entsteht so das β-Methylumbelliferon



Hierher gehört auch die Bildung von Cumarin beim Erhitzen von Schwefelsäure oder Zinkchlorid mit Phenolen und Äpfelsäure (wobei die Äpfelsäure wahrscheinlich zunächst Malonsäurealdehyd $CHO . CH_2 . CO_2 H$ bildet):[1])

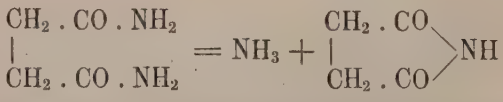


Mit Resorcin bildet sich so Umbelliferon. Auf einem Wasseraustritt aus der Carbonylgruppe eines Aldehydes und dem Hydroxyle eines Phenoles einerseits und dem Wasserstoff der Amingruppe und des Benzolkernes andererseits, beruht eine Bildungsweise des Acridins;[2]) man erhitzt Salicylaldehyd mit Anilin auf 260° in Gegenwart von Zinkchlorid:



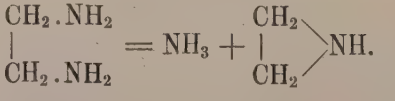
3. Die Ringbildung erfolgt ferner durch Abspaltung von Ammoniak aus den Diaminen.

Beim Erhitzen von Succinamid auf 200° entsteht Succinimid:

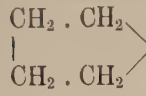
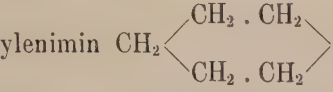


In diesem Sinne können alle Diamide resp. Diamine, in Imide resp. Imine übergeführt werden.

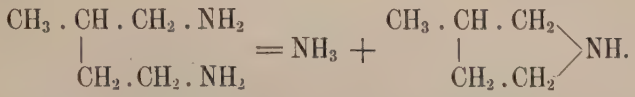
So bildet Aethylendiamin Aethylenimin, welches mit dem Spermin identisch zu sein scheint:



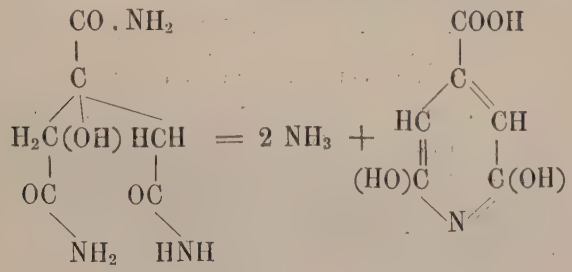
[1]) v. Pechmann, Ber. 17, 929, 1646.
[2]) Ber. 19, 2452.

Hierher gehört das Pyrrolidin, welches ein Tetramethylenimin  und das Alkaloid Piperidin, welches ein Pentamethylenimin  darstellt.[1])

Letzteres entsteht durch Destillation des salzsauren Pentamethylendiamin. Ebenso wird aus β-Methyltetramethylendiamin durch Abspaltung von NH_3 β-Methylpyrrolidin erhalten:[2])



Citramid, in starker Schwefelsäure gelöst, spaltet Ammoniak ab und geht in Citrazinäure über, welche A. W. Hofmann als eine Dioxycarbonsäure des Pyridins erkannt hat:[3])

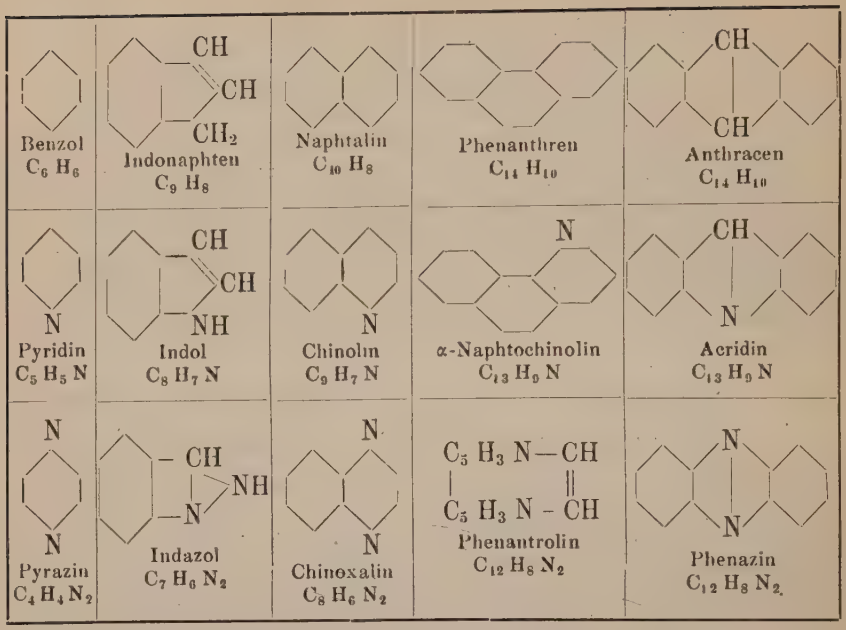


III.

Zum Schlusse stelle ich einige Ringe in einem Schema zusammen, um ihre korrespondierende Zusammensetzung hervortreten zu lassen und führe einige Übergänge der Ringe untereinander an.

---

[1]) Ladenburg, Ber. 18, 2956.
[2]) Ber. 20, 1654.
[3]) A. W. Hofmann, Ber. 17, 2687.



Die Glieder der Vertikalreihen unterscheiden sich, je das untere von dem oberen dadurch, dass sie an Stelle einer CH-Gruppe N enthalten. Der Übergang aus der Benzolreihe in die Indonaphtenreihe wird bewerkstelligt durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Malonsäureester mit Natriumalkoholat:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2\,Br\\CH_2\,Br\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}CO_2\,R\\CO_2\,R\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}C\begin{matrix}CO_2\,R\\CO_2\,R\end{matrix} + 2\,H\,Br.$$

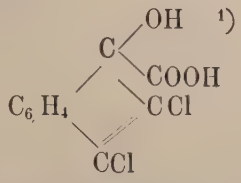
Umgekehrt erhält man durch Oxydation der Hydrindonaphtencarbonsäure mit Chamaeleon Carbophenylglyoxylsäure:[1])

$$\begin{matrix}C_6H_4\,.\,COOH\\|\\CO\\|\\COOH.\end{matrix}$$

[1]) Ber. 18, 381.

Aus Phenylbutylen beim Leiten durch eine glühende Röhre entsteht Naphtalin, umgekehrt wird letzteres beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure — durch Zerstörung eines Benzolringes — zu Phtalsäure oxydiert.

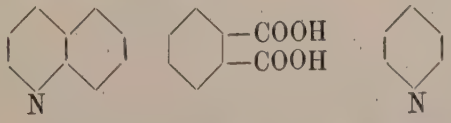
Zinck erhielt aus Dichlor-β-naphtochinon die Indonaphtenoxycarbonsäure:



[1])

Phenanthren neben Anthracen bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe verschiedener Benzolverbindungen durch eine glühende Röhre; beim Kochen mit Chromsäuremischung wird Phenanthren zu Diphensäure $\begin{matrix} C_6H_4—COOH \\ | \\ C_6H_4—COOH \end{matrix}$ oxydiert, während bei den meisten Umwandlungen des Anthracens zunächst die mittleren Kohlenstoffatome angegriffen werden, so dass dasselbe ebenfalls auf Benzol zurückgeführt wird.

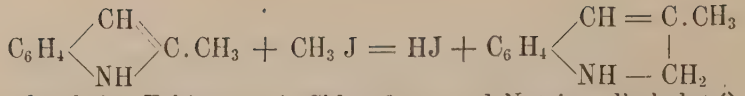
Pyridin und Chinolin sind in ihrem Gesamtverhalten den Benzolverbindungen sehr ähnlich und zeigen namentlich gleich letzteren eine sehr grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure, Chamäleon). Chinolin wird durch Oxydation in Pyridin übergeführt, indem der Benzolkern zerstört wird:



Zwischen Pyridin und Chinolin steht Indol. Chinolin entsteht durch Destillation von Acroleinanilin, Indol aus Aethylanilin. Methylindole gehen in Derivate des Chinolins über. Diese Umwandlung erfolgt beim Erhitzen mit Alkyljodiden:[2])

---

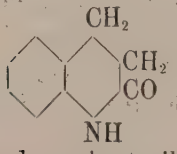
[1]) Ber. 20, 1265.
[2]) Ber. 20, 818 und 2199.



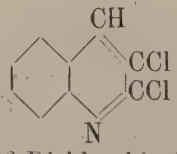
oder beim Erhitzen mit Chloroform und Natriumalkoholat.[1])

Andererseits liefert α-Oxychinolin mit Kali geschmolzen Indol. α- und β-Naphtochinolin bilden durch Oxydation mit Chamaeleon 2 Phenylpyridincarbonsäuren (α und β) $C_6H_4(CO_2H)C_5H_3N(CO_2H)$, welche durch Abspaltung von 2 CO_2 α- und β-Phenylpyridin bilden.

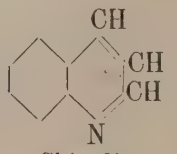
Acridin entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und Zinkchlorid auf 200°; durch Oxydation mit Chamaeleon wird aus ihm α, β-Chinolindicarbonsäure gebildet, indem ein Benzolkern zerstört wird. Die Glieder der dritten Reihe mit 2 N-Atomen sind weniger beständig, als die der beiden anderen Reihen. So sind die Pyrazine und die mit ihnen isomeren Pyrimidine und Pyridazine in freiem Zustande bisher nicht erhalten worden, auch sind analoge Übergänge der Glieder dieser Reihe wie bei denen der beiden anderen Reihen nicht zu konstatieren. Von bemerkenswerten Übergängen führe ich noch an den des Hydrocarbostyril in Chinolin vermittelst Phosphorpentachlorid und Reduktion mit Jodwasserstoffsäure:[2])



Hydrocarbostyril

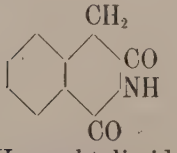


α, β-Dichlorchinolin

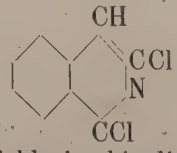


Chinolin

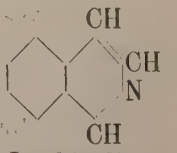
Diesem verwandt ist die Bildung des Isochinolin aus Homophtalimid durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Reduktion mit Jodwasserstoffsäure:[3])



Homophtalimid



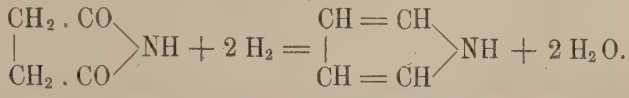
Dichlorisochinolin



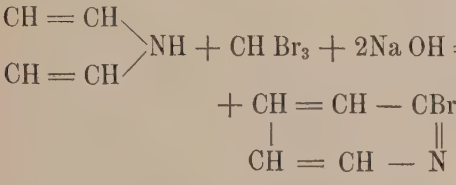
Isochinolin

[1]) Ber. 20, 2608.
[2]) A. v. Baeyer, Ber. 12, 1320.
[3]) Gabriel, Ber. 19, 2354.

So entsteht auch aus Succinimid beim Erhitzen mit Zinkhydroxydhaltigem Zinkstaub Pyrrol:



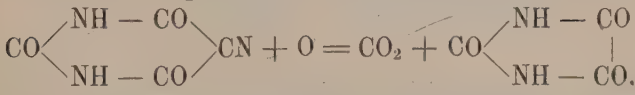
Letzteres kann in Pyridin übergeführt werden, indem man Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumalkoholat mit Chloroform oder Bromoform erhitzt.[1])



Brompyridin.

Die Alkylpyrrole gehen beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in Pyridinderivate über, so wird also die viergliedrige Kohlenstoffkette in die fünfgliedrige übergeführt.[2])

Umgekehrt wird ein sechsgliedriger Ring in einen fünfgliedrigen übergeführt bei der Oxydation des Alloxan mit verdünnter Salpetersäure zu Parabansäure:



Was nun die Festigkeit der Ringe im allgemeinen betrifft, so ist dieselbe eine relative, die einen Ringe sind beständig gegen Oxydation, andere gegen Reduktion oder gegen hohe Temperatur. Hier soll nur das Benzol hervorgehoben werden.

Das Benzol giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure Substitutionsprodukte, Nitroprodukte, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydiert und zersetzt werden.[3]) Die Sprengung des geschlossenen (normalen oder reduzierten) Benzolringes findet nur schwierig und ausnahmsweise statt. Bemerkenswert ist die Spaltung von Protocatechusäure, Brenz-

[1]) Ber. 14, 1161.
[2]) Ber. 19, 2199.
[3]) Kékulé, Ann. 137, 152.

catechin, etc. durch salpetrige Säure unter Bildung von Dioxyweinsäure.[1]) Ferner die Spaltung von Benzol durch Chlorsäure unter Bildung von Trichloracetylacrylsäure und Maleinsäure.[2]) In gleicher Weise entsteht aus Gallussäure die sogenannte Isotrichlorglycerinsäure $C\,Cl_3\,C(OH)_2\,CO_2\,H$.[3]) Durch sehr energische Oxydationen werden die Benzolkörper völlig zerstört, unter Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

Die dreigliedrigen Ringe sind die unbeständigsten. Eine Reihe von Substanzen, die sich ihrer Konstitution nach vom Aethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ ableiten lassen, lagern sich in der Weise um, dass die ihnen charakteristische Atomgruppierung $\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}\!\!>\!O$ in $\begin{matrix} C=O \\ | \\ C \end{matrix}$ übergeht, indem entweder Aldehyde oder Ketone gebildet werden.[4]) Beim Kochen mit 20prozentiger Schwefelsäure geht phenyliertes Aethylenoxyd in den isomeren Aldehyd der Phenylessigsäure über:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O = C_6H_5\,CH_2\,CHO$$

In ganz analoger Weise geht auch die Bildung von Ketonen aus Alkylenoxyden vor sich, hierher gehören die Uebergänge von α— zu β— Pinakolinen:

$\begin{matrix} (C_6H_5)_2\,C \\ | \\ (C_6H_5)_2\,C \end{matrix}\!\!>\!O$ α Benzpinakolin verwandelt sich in $(C_6H_5)_3\,C\,.\,COC_6H_5$ β— Benzpinakolin.

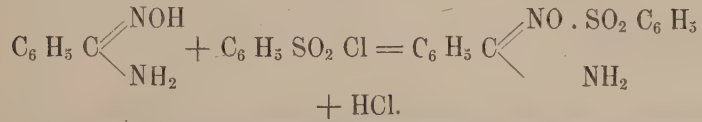
So geht auch durch molekulare Umlagerung beim Erhitzen mit Schwefelsäure Azoxybenzol in Oxyazobenzol über:

$\begin{matrix} C_6H_5\,N \\ | \\ C_6H_5\,N \end{matrix}\!\!>\!O$ bildet $C_6H_5N_2\,.\,C_6H_4\,OH$

[1]) Ber. 20, 834.
[2]) Ann. 223, 170.
[3]) Ber. 13, 1938.
[4]) Lellmann, Prinzipien der organischen Synthese, Berlin 1887.

Experimenteller Teil.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. F. Tiemann unternommen, um die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzenylamidoxim näher zu untersuchen. Es durfte dabei erwartet werden, dass der Benzolsulfinsäureester des Benzenylamidoxims entstehen würde, und zwar nach der Gleichung:



$$C_6H_5C(NOH)NH_2 + C_6H_5SO_2Cl = C_6H_5C(NO.SO_2C_6H_5)NH_2 + HCl.$$

Es stellte sich jedoch bald heraus, dass bei der unten beschriebenen Art der Einwirkung beider Körper auf einander die Reaktion in einem anderen Sinne verlaufen war.

Zuerst wurde der Versuch in wässriger Lösung angestellt, da Wasser Benzolsulfochlorid nur äusserst langsam angreift; dabei sollten 2 Moleküle Amidoxim und 1 Molekül Benzolsulfochlorid das erwartete Reaktionsprodukt und salzsaures Amidoxim ergeben. Hierbei fand indes keinerlei Einwirkung statt, und selbst dann blieb der Versuch erfolglos, als er dahin modifiziert wurde, dass statt des zweiten Moleküles Benzenylamidoxims 1 Molekül Natriumhydrat angewendet wurde. Nun wurde eine Einwirkung der Agentien auf einander unter Ausschluss von Wasser versucht. Zu diesem Behufe wurde zunächst das Natriumsalz des Benzenylamidoxims dargestellt. Die berechnete Menge metallischen Natriums wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit ebenso gelöstem Benzenylamidoxim versetzt; aus dieser alkoholischen Lösung wurde das Salz durch absoluten Aether vollständig gefällt. Das im Luftpumpenexsikkator gut getrocknete Natriumsalz wurde in Chloroform suspendiert und mit der äquimolekularen Menge Benzolsulfochlorid versetzt. Alsbald fand lebhaftes Aufschäumen unter starker Wärmeentwicklung statt. Nachdem Ruhe eingetreten war,

wurde zur Vollendung der Reaktion noch etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Sodann wurde das Chloroform zum grössten Teile verjagt, und die zurückbleibende braune, ölige Masse einige Zeit mit Wasser gekocht, bis dieselbe zum grössten Teile von dem Wasser aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde mit Tierkohle versetzt, filtriert und schied beim Einengen und Erkalten Krystalle aus, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser die Gestalt von weissen, centimeterlangen Nadeln annahmen. Die Ausbeute ergab im besten Falle, indem kleinere Mengen bis zu 10 g Amidoxim verarbeitet wurden, ein Drittel des angewandten Gewichtes von Amidoxim. Der Körper schmilzt bei 145—146°, ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, löslich in Benzol und Aether, schwer löslich in Chloroform und kaltem Wasser, unlöslich in Säuren — bei gewöhnlicher Temperatur — und in Alkalien. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und kann unverändert durch Neutralisation derselben wieder abgeschieden werden. Qualitativ wurde in dem gefundenen Körper wohl Stickstoff, aber nicht der erwartete Schwefel, der dem Benzolsulfinsäurereste angehören sollte, nachgewiesen.

Die Analyse ergab:

I. 0,2695 g Substanz gaben 0,6134 g CO_2 und 0,1376 g H_2O

II. 0,2162 g Substanz gaben bei 761 mm Barometerstand bei 20° 39,2 ccm N.

III. 0,1446 g Substanz gaben bei 759,5 mm Barometerstand bei 20° 26 ccm N.

	I	II	III
C	62,07	—	—
H	5,7	—	—
N	—	20,89	21,13

Diese Zahlen weisen auf die Formel $C_{14}H_{14}N_4O_2$

C_{14}	= 168 =	62,22 %
H_{14}	= 14 =	5,19 „
N_4	= 56 =	20,74 „
O_2	= 32 =	11,85 „
	270 =	100,00 %

Zur Bestimmung der Molekulargrösse der neuen Verbindung wurde nun versucht, Salze derselben darzustellen. Dieses gelang indes in keiner Weise. Der neue Körper besitzt keinerlei basischen Charakter, denn er bildet keine dem entsprechenden Salze, wenngleich er aus seinen nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen durch Kalilauge gefällt wird. Derselbe war beim Abdampfen mit Salzsäure in wässriger Lösung unverändert geblieben, auch wurde kein salzsaures Salz erhalten, als ich Salzsäuregas in eine Chloroformlösung des Körpers einleitete. Pikrinsäure gab keine pikrinsaure Verbindung, Platinchlorid keine Doppelverbindung. Säurecharakter ist vollständig ausgeschlossen.

Auch eine Bestimmung der Dampfdichte des Körpers war nicht ausführbar, da derselbe beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt, und so wurde eine Bestimmung der Molekulargrösse nach der Gefriermethode von Raoult vorgenommen:

I. A (Depressionskoeffizient) $= \frac{C \cdot L}{P \cdot 100}$

II. M (Molekulargewicht) $= \frac{T}{A}$

C = Depression, welche durch P g Substanz in L g Lösungsmittel hervorgerufen wird.

T = M . A = Molekulardepression (für Eisessig = 39)

Substanz = P = 0,0966 g

Eisessig = L = 101 g

C = 3,15 — 3,02 = 0,13 g

M = 296

Hiernach ist also die aus den Zahlenverhältnissen der Analyse sich ergebenden Molekularformel $C_{14} H_{14} N_4 O_2$ anzunehmen. Zur Charakteristik des neuen Körpers war es demnächst von Wichtigkeit, festzustellen, in welchem Sinne die Reaktion verlaufen war, da die beabsichtigte nicht eingetreten sein konnte, wie schon aus dem Fehlen von Schwefel im Endprodukte geschlossen wurde. Die Mutterlauge der neuen Verbindung dampfte ich ein, und versetzte die stark konzentrierte Lösung mit Kalilauge, ursprünglich in der

Absicht, die letzten Reste des Körpers auszufällen; hierbei fiel in Mengen ein weisser Körper, welcher in Wasser sehr leicht löslich ist und aus Alkohol sich umkrystallisieren lässt. Qualitativ wurde in demselben Kalium und Schwefel nachgewiesen, Stickstoff war darin nicht enthalten. Die Vermutung, dass dieses Produkt benzolsulfonsaures Kali sei, fand darin ihre Bestätigung, dass der Körper, mit Cyankalium destilliert, Benzonitril lieferte. Ferner entstand durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein Öl, das mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, einen bei 148° schmelzenden Körper ergab. Der Schmelzpunkt identifizierte letzteren mit Benzolsulfamid. Demnach enthielt die Mutterlauge der neuen Verbindung Benzolsulfonsäure. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf das Natriumsalz des Benzenylamidoxims hatten sich in dem Chloroform reichliche Mengen von Chlornatrium ausgeschieden, so dass letzteres, Benzolsulfonsäure und die neue Verbindung zunächst als die Produkte der Reaktion anzusehen sind. Diese geht auch vor sich, wenn man statt des Natriumsalzes des Benzenylamidoxims ein inniges Gemisch von Benzenylamidoxim mit der berechneten Menge scharf getrockneter Soda anwendet, und wurde dieser Methode bei der wiederholten Darstellung des neuen Körpers vor der ursprünglichen der Vorzug gegeben. Entsprechend den angewandten Mengenverhältnissen, dürfte die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6H_5C\begin{matrix}=NOH\\ -NH_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5SO_2Cl + Na_2CO_3 =$$

$$C_{14}H_{14}N_4O_2 + 2\,NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_3H + C_6H_5SO_2H.$$

Die Benzolsulfinsäure $C_6H_5SO_2H$ war als solche deshalb wohl nicht nachzuweisen, weil dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu Benzolsulfonsäure sich oxydiert, während die Reaktion bei der Siedetemperatur des Chloroforms = 61° vor sich gegangen war.

Löst man Benzenylamidoxim in einem Überschuss einer dreissigprozentigen Kalilauge und schüttelt andauernd mit Benzolsulfochlorid, welches man im Überschuss allmählich

zusetzt, so tritt nach einiger Zeit eine leichte Erwärmung ein, und in der Lösung findet sich eine Substanz, welche durch Schmelzpunkt (68°), Krystallisation und weitere Eigenschaften als Benzolsulfinsäure sich erweist; der neue Körper entsteht jedoch dabei nicht, da er aus der alkalischen Lösung sich ausscheiden müsste, was aber nicht der Fall ist.

Bei dem unter Ausschluss von Wasser vor sich gehenden Prozess haben sich 2 Moleküle Benzenylamidoxim zusammengeschlossen, indem ihnen je 1 Atom Wasserstoff entzogen worden ist; ich bezeichne daher die neue Verbindung mit Dehydrodibenzenylamidoxim.

Von welcher Konstitution ist nun der entstandene Atomkomplex?

Derselbe enthält keine Oximidgruppen mehr, denn weder waren dementsprechende Salze zu erhalten, noch entstand mit Eisenchlorid jene charakteristische Rotfärbung, welche den meisten Oximidkörpern eigentümlich ist. Der neue Körper ist indifferent und besitzt grosse Beständigkeit; beim Kochen mit Säuren und Alkalien in wässeriger Lösung wird er nicht angegriffen; mit alkoholischem Kali mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, blieb er unverändert; als er aber mit Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen wurde, traten brennbare Dämpfe auf, welche deutlich nach Isonitril rochen. Eine organische Substanz blieb in dem Kali nur in Spuren zurück. Dehydrodibenzenylamidoxim ist auch gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sehr beständig, und blieb bei Versuchen mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat, andererseits mit Zinkstaub und Eisessig, ferner bei der Reduktion mit Natriumamalgam unverändert. Mit konzentrierter Schwefelsäure stark erhitzt, trat Verkohlung ein.

Nun wurden einige Derivate der neuen Verbindung dargestellt, zunächst ein

Tribromdehydrodibenzenylamidoxim

$C_{14} H_{11} Br_3 N_4 O_2$.

Wird der neue Körper in Eisessig gelöst und mit Brom bis zur Rotfärbung versetzt, so entsteht ein Bromkörper,

welcher auf Zusatz von Wasser ausfällt. Derselbe ist in Aether und Alkohol löslich und kann aus letzterem durch Wasser, worin er unlöslich ist, ausgefällt werden. Der Schmelzpunkt der in weissen Nadeln krystallisierenden Verbindung liegt bei 198°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1997 g Substanz gaben 1,2274 g AgBr.

II. 0,2188 g Substanz gaben 0,2576 g CO_2 und 0,0509 g H_2O.

III. 0,1653 g Substanz gaben bei 762,2 mm Barometerstand und 26° 16 ccm N.

Ber. für $C_{14}H_{11}Br_3N_4O_2$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14} = 168 =	33,14%		—	32,13	—
H_{11} = 11 =	2,17 „		—	2,58	—
N_4 = 56 =	11,04 „		—	—	10,84
Br_3 = 240 =	47,34 „		48,46	—	—
O_2 = 32 =	6,31 „		—	—	—
507 =	100,00%				

Um zu bestätigen, dass bei dem Tribromderivat das Brom lediglich substituierend eingewirkt hat, wurde dasselbe mit Natriumamalgam reduziert, indem damit in alkoholischer Lösung 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Der daraus resultierende Körper erwies sich durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als Ausgangssubstanz.

Nitrosoprodukt.

Wird die neue Verbindung in Eisessig gelöst und zur Einwirkung auf einen Überschuss von Natriumnitrit gebracht, so resultiert ein gelber Körper, der sich bei 70° unter Verpuffen zersetzt. Er ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin löslich, und wird aus der essigsauren Lösung durch Soda gefällt. Dieser vermutliche Nitrosokörper konnte nicht analysiert werden, da er sich in trockenem Zustande sofort an der Luft zersetzt, was meist plötzlich und unter bedeutender Wärmeentwickelung geschah.

Triacetyldehydrodibenzenylamidoxim $C_{14} H_{11} (C_2 H_3 O)_3 N_4 O_2$.

2 g Dehydrodibenzenylamidoxim wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf einer Asbestplatte erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Nach kurzer Zeit weiteren Erhitzens liess ich dieselbe erkalten, worauf das Ganze das Aussehen einer weissen geschmolzenen Masse annahm. Diese liess ich noch einige Zeit mit einer Sodalösung stehen, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu entziehen, und nahm dann mit absolutem Alkohol auf, kochte mit Tierkohle, filtrierte und versetzte bis zur Trübung mit heissem Wasser; dann schied sich beim Erkalten aus der Lösung ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper aus von dem Schmelzpunkt 182—83°.

Die Analyse ergab:

I. 0,2021 g Substanz gaben 0,452 g CO_2 und 0,1071 g $H_2 O$.
II. 0,1407 g Substanz gaben bei 760,5 mm Barometerstand und bei 18° 17 ccm N.

Ber. für $C_{14} H_{11} (C_2 H_3 O)_3 N_4 O_2$.			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{20}	= 240 =	60,61 %	61,08	—
H_{20}	= 20 =	5,56 „	5,88	—
N_4	= 56 =	14,14 „	—	14,02
O_2	= 32 =	18,69 „	—	—
	396 =	100,00 %		

Um zu bestätigen, dass dieser Körper ein Acetylderivat des Dehydrodibenzenylamidoxims ist, wurde derselbe mit konzentrierter Salzsäure erhitzt und zerfiel dabei in Dehydrodibenzenylamidoxim und in Essigsäure, welche in der Mutterlauge durch Überführung in den Essigäther und durch die Eisenchloridreaktion nachgewiesen wurde.

Zersetzung mit Salzsäure.

Nun wurde das Dehydrodibenzenylamidoxim mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, indem damit 5 Stunden lang auf 160° erhitzt wurde. Als Zersetzungsprodukte wurden Anilin und Ammoniak in Form ihrer salzsauren Salze erhal-

ten, weitere Spaltungsprodukte waren in der salzsauren Lösung nicht nachweisbar. Da nun die neue Verbindung aus 2 Molekülen Benzenylamidoxim hervorgegangen war, musste es sehr auffallen, dass bei der Zersetzung nicht Benzoësäure entstand. Deshalb wurde dieser Zersetzungsversuch mehrmals wiederholt, führte aber immer zu demselben Ergebnis. Hieraus musste geschlossen werden, dass in der neuen Verbindung die Benzenylgruppe entweder als solche nicht mehr vorhanden ist oder bei der Zersetzung mit Salzsäure eine Umwandlung erleidet. In jedem Falle musste der Kohlenstoff des Körpers $C_{14} H_{14} N_4 O_2$, da als kohlenstoffhaltiges Zersetzungsprodukt nur Anilin konstatiert war, in irgend einer Form, vermutlich als Kohlensäure, in den Druckgasen des Schiessrohres enthalten sein. Dieselben wurden bei einem erneuten Versuche aufgefangen, indem als Sperrflüssigkeit Barytwasser angewandt wurde. Beim Durchstreichen der Gase entstand sofort ein dicker Niederschlag von kohlensaurem Baryt, während die vorgelegten Cylinder ein nicht brennbares Gas enthielten.

Analoge Zersetzungsversuche mit verdünnter Schwefelsäure führten zu demselben Resultat; als Zersetzungsprodukte sind hierbei demnach konstatiert: Anilin, Ammoniak und Kohlensäure, ausserdem ein nicht brennbares Gas, welches vermutlich Stickstoff ist.

Zersetzung mit Benzoylchlorid.

2 g Dehydrodibenzenylamidoxim wurden, in analoger Weise, wie mit Essigsäureanhydrid, mit der gleichen Gewichtsmenge Benzoylchlorid auf einer Asbestplatte, und zwar $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Hierbei entwickelte sich Salzsäuregas in beträchtlichen Mengen, und es blieb beim Erkalten eine Masse zurück, welche starken Benzonitrilgeruch aufwies. Das Ganze wurde mit Sodalösung einige Zeit stehen gelassen und damit geschüttelt, um überschüssiges Benzoylchlorid zu entziehen, wobei das Benzonitril sich in Tropfen abschied. Die von der Sodalösung durch Absaugen getrennte Masse wurde mit heissem absolutem Alkohol aufgenommen, mit

Tierkohle gekocht, filtriert, und bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feine, weisse Nadeln aus. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol, aus letzterem durch Ligroin fällbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158—159°.

Die Analysen stimmten auf kein mögliches Benzoylderivat des Dehydrodibenzenylamidoxim; es musste auch hier eine Zersetzung eingetreten sein. War bei der Zersetzung mit Salzsäure Anilin entstanden, so durfte man bei einer solchen mit Benzoylchlorid Benzanilid erwarten, und mit diesem Körper stimmten Schmelzpunkt und Analysen überein.

I. 0,1985 g Substanz gaben 0,5756 g CO_2 und 0,1072 g H_2O.
II. 0,1658 g Substanz gaben bei 755,5 mm Barometerstand und 17° 11 ccm N.

Ber. für $C_6H_5CO.NHC_6H_5$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{13} = 156 =	79,19 %		79,21	
H_{11} = 11 =	5,58 „		5,98	—
N = 14 =	7,10 „		—	7,6
O = 16 =	8,13 „		—	—
197 =	100,00 %			

Demnach sind als Spaltungsprodukte des Dehydrodibenzenylamidoxims mit Benzoylchlorid konstatiert: Benzonitril und Benzanilid.

Zersetzung des Dehydrodibenzenylamidoxims beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

Bei einem Versuche, die so beständige neue Verbindung in einem Proberöhrchen für sich vorsichtig über freiem Feuer zu erhitzen, zersetzte sich die Substanz unter starker Entwicklung von Ammoniak, während ein Körper an die kälteren Stellen des Röhrchens sublimierte, welcher die Gestalt feiner, weisser Nädelchen annahm. Um die Natur dieses Körpers zu ermitteln, wurde ein Versuch im grösseren Massstabe angestellt, indem 2 g Dehydrodibenzenylamidoxim 1 Stunde lang im Schwefelsäurebad auf 200° erhitzt wurden.

Ebenfalls fand dabei eine starke Entwicklung von Ammoniak statt, und es resultierte ein Körper, der sich, in absolutem Alkohol gelöst, daraus mit Wasser fällen liess. Leicht löslich in Aether, krystallisiert er in feinen Nadeln und schmilzt bei 232°. Schmelzpunkt und die sehr charakteristische Eigenschaft, bei sehr hoher Temperatur unzersetzt zu sublimieren, liessen vermuten, dass dieser Körper, welcher gemäss der qualitativen Untersuchung stickstoffhaltig war, Kyaphenin wäre. Die Analyse bestätigte diese Annahme, denn sie ergab: 0,1854 g Substanz gaben bei 773,5 mm Barometerstand und 14° 20,6 ccm N.

Ber. für $(C_6 H_5 CN)_3$:	Gefunden:
N = 13,59 %	N = 13,35 %.

Zersetzung des Tribromdehydrodibenzenylamidoxims mit Salzsäure.

Nunmehr wurden mit dem Bromderivat analoge Zersetzungen wie mit der Muttersubstanz vorgenommen.

4 g Tribromdehydrodibenzenylamidoxim wurden mit konzentrierter Salzsäure 5 Stunden lang auf 160° im Rohre erhitzt. Hierbei fand sich ungelöst in der Salzsäure ein Körper vor, welcher von derselben durch Absaugen getrennt wurde und aus Alkohol mit Wasser, worin er in der Kälte unlöslich ist, umkrystallisiert wurde. Durch Schmelzpunkt, der bei 80° liegt, und die Analyse wurde er charakterisiert als

Dibromanilin.

I. 0,2291 g Substanz gaben 0,2414 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
II. 0,1665 g Substanz gaben bei 758 mm Barometerstand und 13° 8,2 ccm N.

Ber. für $C_6 H_3 Br_2 NH_2$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_6 =	72 =	28,69 %	28,73	—
H_5 =	5 =	2,00 „	2,21	—
N =	14 =	5,58 „	—	5,82
Br_2 =	160 =	63,74 „	—	—
	251 =	100,00 %		

Das Tribromderivat giebt demnach als Spaltungsprodukt Dibromanilin, wie Dehydrodibenzenylamidoxim bei der Zersetzung mit Salzsäure Anilin gegeben hatte. Es blieb noch festzustellen, welche Stellung das dritte Bromatom einnahm. Zu diesem Zwecke wurde eine neue Menge des Tribromderivates mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt, und nun wurde freie Bromwasserstoffsäure neben Dibromanilin nachgewiesen. Bei der analogen Zersetzung mit Salzsäure wird die Bromwasserstoffsäure zum Teil zersetzt und der Röhreninhalt weist Farbe und Geruch des freien Broms auf. Da vermutet wurde, dass Tribromanilin bei analoger Behandlung sich in Dibromanilin und Bromwasserstoffsäure zersetzt, wurde ersteres nach der Vorschrift von Silberstein[1]) dargestellt und 6 Stunden lang auf auf 160° mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. In dem die Farbe des Broms tragenden Röhreninhalte wurde neben Tribromanilin von dem Schmelzpunkt 119° Dribromanilin durch den Schmelzpunkt nachgewiesen.

Demnach muss ein tribromierter Anilinrest in dem Tribromderivat angenommen werden.

Zersetzung des Tribromdehydrodibenzenylamidoxims mit Benzoylchlorid.

4 g Tribromdehydrodibenzenylamidoxim wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Benzoylchlorid auf einer Asbestplatte bis zum Flüssigwerden der ganzen Masse und dann noch kurze Zeit erhitzt. Die erkaltete Masse wurde einige Zeit mit Soda stehen gelassen und damit geschüttelt, wobei das überschüssige Benzoylchlorid entzogen wurde und Benzonitril sich in Tropfen abschied. Der zurückbleibende Körper wurde aus Alkohol mit Wasser umkrystallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt von 130°. Es ist

Dibrombenzanilid.

Die Analyse ergab:

I. 0,2191 g Substanz gaben 0,3456 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

[1]) Journal für prakt. Chemie 27, 101.

II. 0,1643 g Substanz lieferten bei 774 mm Barometerstand und 15,5° 6 ccm N.

III. 0,2462 g Substanz lieferten 0,2654 g AgBr.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{13}	= 156 =	43,94%	43,02	—	—
H_9	= 9 =	2,54 „	2,87	—	—
N	= 14 =	3,94 „	—	4,36	—
Br_2	= 160 =	45,07 „	—	—	45,88
O	= 16 =	4,51 „	—	—	—
	355 =	100,00%			

Hatte bei der Zersetzung mit Benzoylchlorid die Muttersubstanz Benzonitril und Benzanilid ergeben, so lieferte dabei das Tribromderivat Benzonitril und Dibrombenzanilid.

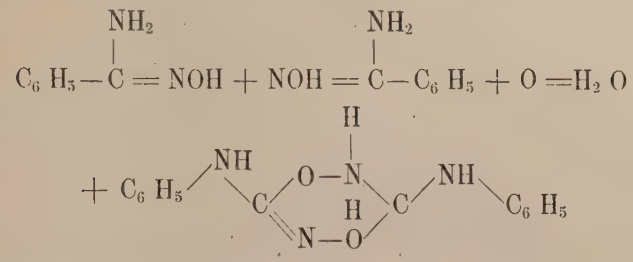
Wahrscheinliche Konstitution des Dehydrodibenzenylamidoxims.

Um aus den bisher beobachteten Thatsachen einen Schluss auf die Konstitution der neuen Verbindung zu ziehen, fasse ich dieselben noch einmal kurz zusammen:

2 Moleküle Benzenylamidoxim sind vermöge eines Oxydationsprozesses, bei welchem jedem Moleküle je ein Atom Wasserstoff entzogen wurde, zu der neuen Verbindung zusammengetreten. Bei dieser waren aber keine Oximidgruppen irgendwie nachweisbar, auch die Benzenylgruppen sind entweder umgewandelt oder befinden sich in einem so labilen Gleichgewichtszustande, dass bei der Zersetzung mit Salzsäure niemals Benzoësäure, sondern stets Anilin erhalten wurde. Andererseits entstand beim Schmelzen mit Aetzkali Isonitril, beim Zersetzen mit Benzoylchlorid Benzonitril, beim Erhitzen des neuen Körpers über seinen Schmelzpunkt Kyaphenin.

Die Beständigkeit des Körpers gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, beim Kochen mit Säuren und alkoholischem Kali am Rückflusskühler, ferner seine indifferente Natur führten zu dem Schlusse, dass hier eine Ringbildung vorläge,

und zwar dürfte dem Vorgange folgende Gleichung bis zu gewissem Grade gerecht werden:



Durch Oxydation sind den Amingruppen je 1 H unter Bildung von H_2O entzogen worden, wodurch dieselben zu Imidgruppen wurden. Der nunmehr ungesättigte Stickstoff derselben hat die Bindung zwischen Kohlenstoff und Phenylgruppe gelöst, und sich mit der letzteren direkt verbunden; auf diese Weise entsteht der Anilinrest, der unter geeigneten Bedingungen den Wasserstoff der Imidgruppe abgiebt, und dadurch Isonitril bilden kann. Ferner ist der Sauerstoff der Oximidgruppen direkt an Kohlenstoff getreten, was die Bildung des sechsgliedrigen Ringes veranlasst und die Zerstörung der Oximidgruppen erklärt. In dem mittleren Ringe befindet sich noch eine Imidgruppe, welche mit denen, die aus den Amingruppen stammen, 3 Imidgruppen ergiebt. Hiermit stimmt die Bildung des Triacetylderivats überein. Dass Stickstoff unter gewissen Bedingungen zwischen 2 Kohlenstoffatome treten kann, ist zuerst von A. W. v. Hofmann beobachtet worden. Genannter Forscher erhielt bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Monobromacetamid eine reichliche Entwickelung von Cyansäuremethylester:[1])

$$2\,[(C_2H_3O)NHBr] + Ag_2CO_3 = 2\,[(CH_3).N.CO] + 2\,AgBr + H_2O + CO_2$$

Die Wanderung des Sauerstoffs der Oximidgruppe direkt an Kohlenstoff ist von Beckmann beobachtet worden. Derselbe hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, später von

[1]) Ber. 15, 407.

konzentrierter Schwefelsäure Diphenylacetoxim in Benzanilid übergeführt:[1])

$$C_6H_5 - C(=NOH) - C_6H_5 = C_6H_5CO.NHC_6H_5$$

Sodann hat Victor Meyer Diisopropylacetoxim durch dieselben und noch andere Mittel in das Isopropylamid der Isobuttersäure übergeführt:[2])

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.C(NOH).HC\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.C.O.NH.CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Auffallend bei der vorher angeführten Konstitutionsformel des Dehydrodibenzenylamidoxims ist der Umstand, dass trotz ihrer Symmetrie nur der eine Anilinrest tribromiert ist.

Um daher festzustellen, dass 2 Anilinmol. in der neuen Verbindung bei der Zersetzung mit Salzsäure ersichtlich werden, wurde das entstandene Anilin bei einem erneuten Versuch als salzsaures Anilin quantitativ bestimmt:
2,0692 g Dehydrodibenzenylamidoxim wurden 8 Stunden lang bei 160° im Rohr mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Sodann wurde die salzsaure Lösung mit Alkali übersättigt und das Anilin mit Wasserdämpfen übergetrieben, indem dasselbe in konzentrierter Salzsäure aufgefangen wurde. Nachdem der alkalische Kolbeninhalt mit Aether ausgeschüttelt und dieser darauf abdestilliert war, wurden nochmals durch die alkalisch gemachte Lösung Wasserdämpfe hindurchgeleitet. Nun wurde der Inhalt der Vorlage hier trocken verdampft, und da zeigte es sich, dass dem salzsauren Anilin beträchtliche Mengen von Chlorammonium beigemengt waren. Durch wiederholtes Aufnehmen des salzsauren Anilins mit absolutem Alkohol wurde dasselbe von dem Salmiak nahezu vollständig getrennt.

---

[1]) Ber. 19, 988 und 20, 157.
[2]) Ber. 20, 500.

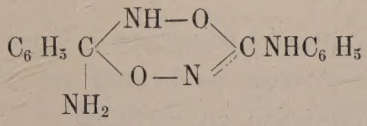
2,0692 g der neuen Verbindung gaben 1,9956 g salzsaures Anilin.

Ber. für 2 Mol. Anilin: 68,15 %
Gefunden: 69,26 %

Der Ueberschuss rührt von dem nicht vollständig zu entfernenden Salmiak her.

Damit war aber noch nicht entschieden, ob die Anilinreste als solche bereits in der Verbindung vorhanden sind, oder erst bei der Zersetzung mit Salzsäure zu stande kommen. Lossen hat festgestellt, dass die Benzhydroxamsäure bei der Destillation Kohlensäure und Anilin liefert.[1])

Einem analogen Prozesse kann hier der Benzenylrest unterworfen sein. Da nun das Tribromderivat nur den einen Flügel bromiert aufweist, ferner bei der Zersetzung mit Benzoylchlorid einerseits Benzonitril, andrerseits Benzanilid entsteht, dürfte folgender Formel der Vorzug gegeben werden:



Diese entspricht vollkommen den beobachteten Thatsachen; es muss dabei angenommen werden, dass die Amingruppe bei einem derart komplexen Moleküle für Salzbildung indifferent geworden ist.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde vom Sommersemester 1889 bis Sommersemester 1890 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann, für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Ann. 175, 320.

Thesen.

I.

Die Cyanursäure muss als eine normale Säure von der Formel $(CN—OH)_3$ angesehen werden.

II.

Das Thallium ist seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach eher zur Bleigruppe als zu den Alkalimetallen zu rechnen.

III.

Es liegen Gründe vor, die derzeitig als Elemente bezeichneten Arten der Materie als Kondensationszustände eines oder mehrerer Urelemente aufzufassen.

VITA.

Natus sum, Georgius Goldberg, Regimontani die XXVII mensis Julii anni MDCCCLXV, patre Abrahamo, quem praematura morte mihi ereptum esse valde lugeo, matre Helena e gente Neumark. Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum rudimentis domi imbutus, per novem annorum gymnasium, quod vocatur Kniphofianium, adii. Quod cum per decem fere annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde universitatibus Regimontani atque Berolini undecim per semestria studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis, mathematicis, zoologicis scholisque interfui virorum illustrissimorum. Docuerunt me: Blochmann, Chun, Dilthey, v. Hofmann, Hurwitz, v. Knorre, Lazarus. Liebermann, Liebisch, Lossen, Paalzow, Rammelsberg, Rüdorff, Saalschütz, Schotten, Thiele, Tiemann.

Quibus omnibus praeceptoribus cum gratias ago quam maximas, tum praecipue Tiemanno, qui in experimentis chemicis summa liberalitate atque humanitate me adiuvabat.